

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3306957号

(P3306957)

(45) 発行日 平成14年7月24日(2002.7.24)

(24) 登録日 平成14年5月17日(2002.5.17)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

C 0 7 D 301/08

C 0 7 D 301/08

C 0 7 B 63/04

C 0 7 B 63/04

C 0 7 D 301/32

C 0 7 D 301/32

303/08

303/08

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平5-37914

(22) 出願日

平成5年2月26日(1993.2.26)

(65) 公開番号

特開平6-247950

(43) 公開日

平成6年9月6日(1994.9.6)

審査請求日

平成11年2月26日(1999.2.26)

(73) 特許権者

000002853

ダイキン工業株式会社

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号

梅田センタービル

(72) 発明者

山口 史彦

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン

工業株式会社 淀川製作所内

(72) 発明者

浅野 道男

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン

工業株式会社 淀川製作所内

(72) 発明者

大塚 達也

大阪府摂津市西一津屋1の1 ダイキン

工業株式会社 淀川製作所内

(74) 代理人

100062144

弁理士 青山 稔 (外2名)

審査官

斎藤 恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヘキサフルオロプロピレンオキシドの転位防止方法

1

2

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヘキサフルオロプロピレンを酸素で酸化し、ヘキサフルオロプロピレンオキシドを製造する際に、水又は水を含む化合物を共存させることを特徴とするヘキサフルオロプロピレンオキシドの転位防止方法。

【請求項2】 シリカゲル、ケイ酸、ケイ酸塩類、酸化ケイ素及びフッ化ナトリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種を添加する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 ヘキサフルオロプロピレンオキシドを保存する際に、水又は水を含む化合物を共存させることを特徴とするヘキサフルオロプロピレンオキシドの転位防止方法。

【請求項4】 シリカゲル、ケイ酸、ケイ酸塩類、酸化ケイ素及びフッ化ナトリウムからなる群から選ばれた少なくとも一種を添加する請求項3に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はヘキサフルオロプロピレン（以下HFPと略す）を酸化しヘキサフルオロプロピレンオキシド（以下HFPOと略す）を製造する際、あるいはHFPOを保存する際に、HFPOのヘキサフルオロアセトン（以下HFAと略す）への転位を防止する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 HFPOのHFAへの転位は、HFPの酸化によってHFPOを製造する条件のもとで、あるいは米国特許第3321515号に記載されているようなHFPOを転位させる化合物の存在する条件下にHFPOを保存する場合などに起こりうるものである。

【0003】 従来、この転位の抑制方法としては、中性

芳香族化合物を存在させる方法（特公昭48-6443）が知られているが、この方法は添加した中性芳香族化合物がHFPOの酸化反応を抑制して反応速度を低下させるうえ、その中性芳香族化合物が燃焼して消失した場合には転位抑制力を失うために絶えず補給する必要があるなどの不都合があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記のような欠点を有しない転位防止方法の開発であり、鋭意検討の結果、水がHFPOのHFAへの転位防止に効果を有していることを見出した。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の方法がHFPOの製造に用いられる場合の具体的条件について述べる。当該反応系は少なくとも部分的に金属、特に好ましくはステンレス鋼よりなる容器中、HFPOと酸素とを90-250℃、好ましくは110-160℃の温度、1-70kg/cm²・G、好ましくは15-45kg/cm²・Gの圧力のもとに接触させるものである。この反応に際しては、不燃性の液体を希釈剤として存在させることができる。ここでいう希釈剤とは特公昭45-11683号公報に記載されているような溶媒（トリクロロトリフルオロエタン等）、あるいは特開平1-135780号公報に記載されるようなパーフルオロポリエーテル、Cl(CF₂CFCl)_n Cl（nは2-30）、F(CF₂O)_m（mは1-50、CF₂Oの単位は正逆結合したものを含む）のような化合物、あるいはHCFC225等である。HFPOの希釈剤中の濃度は1-100重量%とすることが可能であるが、好ましくは10-30重量%である。

【0006】本発明の方法がHFPOの保存に用いられる場合の保存容器には特に限定はないが、部分的に内表面に金属を使用した保存容器を用いた場合にはHFPOがHFAへの転位を起こす可能性が考えられる。保存するHFPOはHFPOあるいはフッ化カルボニル、トリフルオロアセチルフロライド、炭酸ガス、酸素、四フッ化ケイ素、あるいは不燃性の液体等を不純物として0-90%含んでいてもよく、温度は0-250℃、圧力は0-50kg/cm²・Gの範囲である。

【0007】上記のHFPOの製造あるいは保存の条件においてのHFAへの転位は水を添加することにより防止することができる。水は単独で添加してもよいが、化合物の結晶水として、あるいは化合物に吸着させて添加することもできる。添加する水の量は、製造の際には、系中のHFPO及び希釈剤の重量に対し1ppm-1%、好ましくは100ppm-0.1%であり、保存の際には、HFPOの重量に対し、1ppm-1%、好ましくは100ppm-0.1%である。この条件により、HFPOのHFAへの転位を防止することが可能であるが、水の代わりに化合物の結晶水として、あるいは化合物に吸着させて、即ち水を含む化合物として添加するこ

とも可能であり、例えば硫酸マグネシウム7水塩、硫酸ナトリウム10水塩などの金属塩水和物やシリカゲル等の水を含む化合物を添加しても同様の効果が認められる。水を含む化合物はこれらの例に限られないことは勿論である。これらの化合物はHFPOの製造の際には、その水分量が系中のHFPO及び希釈剤の重量に対し、また、HFPOの保存の際には、その水分量がHFPO重量に対し、ともに1ppm-1%、好ましくは100ppm-0.1%となる量が添加される。

【0008】以上の条件において、添加された水あるいは化合物に含まれた水は徐々に消費されその転位防止能力を失うが、上記範囲の量を添加した場合には補給の必要はないが、逆に多量の水の添加は容器の腐食やHFPOの収率の低下を引き起こす可能性を生ずる。しかし、この問題はフッ化水素（以後HFと略す）と反応する化合物を当該系中に添加することにより解決することができる。

【0009】HFと反応する化合物として使用できるものの例はシリカゲル、ケイ酸（SiO₂・nH₂O、0<n≤2）、およびその塩であるケイ酸ナトリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩類、酸化ケイ素、およびフッ化ナトリウムである。

【0010】これらの化合物の役割は、HFPOの製造の際に副生する、あるいはHFPOの保存の際に保存容器内に混在する酸フルオライド等が水と反応して生成する、HFと反応する事によりHFを分解することで、HFによる容器の腐食やHFPOの収率低下を抑制するものと思われる。

【0011】これらの化合物はHFPOの製造の際には、系中のHFPO及び希釈剤の重量に対し、10ppm-10%、好ましくは0.1-10%の範囲の量が添加される。上記化合物の水との比率はモル比にして1:1以上あればよいが、好ましくは重量比で20:1-200:1である。また、HFと反応する上記化合物は、HFPOの保存の際には、HFPOの重量に対し、10ppm-10%、好ましくは0.1-10%の範囲の量が添加される。これらの化合物と水との比率は重量比で2:1-200:1である。

【0012】なお本発明の方法においては、添加した水、水を含む化合物あるいはHFと反応する化合物は、HFPOの製造においてHFPOの酸化反応を何ら妨害することなく、またHFPOの保存においても何ら悪影響を与えない。

【0013】本発明の方法は、転位促進剤としてオキシドからケトンへの反応を触媒する物質、例えば金属の酸化物あるいはハロゲン化物、具体的には酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケルあるいは塩化鉄などが系中に存在する条件においても実施可能である。

【0014】

【実施例】以下、具体例によって本発明を詳述するが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0015】「HFPの酸化反応」特に断わらない限り、反応容器としては攪拌翼付きの攪拌機、加熱用ヒーター、液・ガスの仕込み口、及び生成物の取り出し口を備えた316ステンレス鋼製のオートクレーブを用い、ここへ希釈剤及び原料化合物を仕込んだのち、この混合物を攪拌機で400rpmにて回転させて攪拌しつつ、120℃に加熱し、酸素ガスを分注圧1Kg/cm²・Gにて仕込んで（即ち、反応系の圧力低下が停止することに、内圧が1Kg/cm²上昇するように酸素ガスを導入する）、HFPの転化率をチェックしつつ反応させた。転化率のチェックは、気相部の取り出し口から反応混合物の一部を抜きだすことにより行った。反応生成物の分析はガスクロマトグラフ及びIRにより行った。

【0016】比較例1

3LオートクレーブにCl(CF₂CFCl)₂Cl（テトラクロロヘキサフルオロブタン、以下TCHFBと略記する）を希釈溶媒として2200g仕込み、HFPを1100g仕込んだ。この混合物を攪拌しつつ加熱し、酸素ガスをHFPの転化率が95%となるまで仕込んだ。反応時間は7時間を要し、反応系の圧力は最初24Kg/cm²・G、最終36Kg/cm²・Gであった。

【0017】反応生成物は30%KOH水溶液槽を通して酸性の副生成物を除去し、HFPOガスを-78℃に冷却して回収した。この時、HFPOの単離収率は64%であった。

【0018】上記操作の後、再度HFP1100gを仕込み、同様にHFPOの合成を反復して行った結果、粗製ガスのIR分析から、HFAの生成が確認された。この粗製ガスを同様にアルカリで洗浄し、回収したところ、回収されるHFPO中にHFAの加水分解生成物であるトリフルオロメタンが17%含まれ、HFPOの収率は47%に低下した。

【0019】実施例1

次に、比較例1の反応の後、この反応系にシリカゲル（2%の水分を含む）20gを添加しHFP1150gを仕込んで、比較例1と同様にして再度反応を行った。反応時間は6時間を要した。反応生成物を分析したところ、HFAは全く生成しておらず、HFPO収率は63%であった。

【0020】比較例2

転位促進剤としてアルミナを添加して反応を行った例。

【0021】3Lオートクレーブに転位促進剤としてアルミナ30g、TCHFBを希釈溶媒として2306g、HFPを1108g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が85%となるまで仕込み反応を行った。反応時間は7時間を要し、反応系の圧力は24~41Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は62.5%、HFPOの選択率は

2.8%であった。

【0022】比較例3

比較例2と同様の条件で、さらに芳香族化合物を添加した例。

【0023】500mLオートクレーブに転位促進剤としてアルミナ8g及び芳香族化合物としてヘキサフルオロベンゼン0.04gを仕込み、TCHFBを希釈溶媒として538g、HFPを244g仕込み攪拌しつつ、実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が92%となるまで仕込み反応を行った。反応時間は6時間を要し、反応系の圧力は22~37Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は24.9%、HFPOの選択率は37.9%であった。

【0024】比較例4

比較例2と同様の条件で、さらに中性芳香族化合物を添加した例。

【0025】500mLオートクレーブに転位促進剤としてアルミナ8g及び中性芳香族化合物として1-フェニル-1-キシリルエタン0.3gを仕込み、TCHFBを希釈溶媒として539g、HFPを240g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が94.8%となるまで仕込んだ。反応速度は著しく低下し、30時間の反応時間を要した。この時、反応系の圧力は18~41Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は40.6%、HFPOの選択率は12.8%であった。

【0026】実施例2

比較例2と同様の条件で、さらにシリカゲル（水分を含む）を添加した例。

【0027】3Lオートクレーブに転位促進剤としてアルミナ30g及び転位防止剤としてシリカゲル（2%の水分を含む）60gを仕込み、TCHFBを希釈溶媒として2310g、HFPを1160g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が92%となるまで仕込んだ。反応時間は7時間を要し、反応系の圧力は26~40Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAは全く生成せず、HFPOの選択率は71.8%であった。

【0028】実施例3

実施例2と同様の条件で、シリカゲルの代わりにケイ酸（水分を含む）を使用した例。

【0029】3Lオートクレーブに転位促進剤としてアルミナ30g、転位防止剤としてケイ酸（約17%の水を含む）20gを仕込み、TCHFBを希釈溶媒として2432g、及びHFPを1095g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が96%となるまで仕込んだ。反応時間は7時間を要し、反応系の圧力は24~38Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は3.7%、HFPOの選択率は68.4%であった。

【0030】実施例4

実施例2と同様の条件で、シリカゲルの代わりに水及びフッ化ナトリウムを添加した例。

【0031】3Lオートクレープに転位促進剤としてアルミナ30g、転位防止剤として水4g及びフッ化ナトリウム10gを仕込み、TCHFBを希釈溶媒として2394g、HFPを1057g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が94%となるまで仕込んだ。反応時間は7時間を要し、反応系の圧力は26~43Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は2.4%、HFPOの選択率は63.1%であった。

【0032】実施例5

実施例2と同様の条件で、シリカゲルの代わりに硫酸マグネシウム7水塩を添加した例。

【0033】3Lオートクレープに転位促進剤としてアルミナ30g及び転位防止剤として硫酸マグネシウム7水塩8gを仕込み、TCHFBを希釈溶媒として2062g、HFPを1139g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が94%となるまで仕込んだ。反応時間は7時間を要し、反応系の圧力は27~42Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は2.1%、HFPOの選択率は59.3%であった。

【0034】比較例5

比較例2と同様の条件で希釈剤を使用しない例。

【0035】3Lオートクレープに転位促進剤としてアルミナ6gを仕込み、転位防止剤及び希釈剤は添加せず、HFPを613g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が100%となるまで仕込んだ。反応時間は5時間を要し、反応系の圧力は29~42Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は66.2%、HFPOの選択率は0%であった。

【0036】実施例6

比較例5と同様の条件で、シリカゲル（水分を含む）を添加した例。

【0037】3Lオートクレープに転位促進剤としてアルミナ6g及び転位防止剤としてシリカゲル（2%の水を含む）3gを仕込み、希釈剤は添加せず、HFP615gを仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が100%となるまで仕込んだ。反応時間は5時間を要し反応系の圧力は30~36Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFPOの選択率は63.6%であり、HFAの選択率は3.6%であった。

【0038】実施例7

実施例6と同様の条件で、シリカゲルの代わりにケイ酸（水分を含む）を使用した例。

【0039】3Lオートクレープに転位促進剤としてアルミナ10g及び転位防止剤としてケイ酸10g（水分

約17%を含む）を仕込み、希釈剤は添加せずHFP561gを仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が100%となるまで仕込んだ。反応時間は5時間を要し反応系の圧力は27~36Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFPOの選択率は66.1%であり、HFAの選択率は0.8%であった。

【0040】比較例6

比較例5と同様の条件で転位促進剤としてアルミナの代わりに酸化鉄を使用した例。

【0041】3Lオートクレープに転位促進剤として酸化鉄10gを仕込み、転位防止剤および希釈剤は添加せず、HFPを620g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が95%となるまで仕込んだ。この時、反応時間は5時間を要し反応系の圧力は28~40Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は66.3%、HFPOの選択率は1.9%であった。

【0042】実施例8

比較例6と同様の条件で、さらに水を添加した例。

【0043】3Lオートクレープに転位促進剤として酸化鉄10g及び転位防止剤として水0.8gを仕込み、希釈剤は添加せずHFPを631g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が93%となるまで仕込んだ。反応時間は4時間を要し反応系の圧力は28~34Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は0.6%、HFPOの選択率は68.4%であった。

【0044】実施例9

転位防止剤（水を含むシリカゲル）を追加添加することなくHFPを繰り返し仕込み、HFPの酸化反応を繰り返し行ったときの、そのシリカゲルの転位防止効果の継続の程度を調べた例（実施例9-11）。

【0045】3Lオートクレープに転位促進剤として酸化鉄10g及び転位防止剤としてシリカゲル8g（2%の水を含む）を仕込み、希釈剤は添加せずHFP627gを仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの添加率が100%となるまで仕込んだ。この時、反応時間は4時間を要し、反応系の圧力は29~37Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFPOの選択率は75.2%であり、HFAの生成は認められなかった。

【0046】実施例10-11

実施例9の操作を行ったのち、その反応系からガス生成物のみを取りだし、HFPを新たに仕込み、この混合物を実施例1と同様に撹拌しつつ加熱し、酸素ガスを仕込み反応を行った（実施例10）。

【0047】この操作をさらに反復して行った（実施例11）。実施例9-11の結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

実施例	反 応 条 件			生成物分析値 (%)		
	反応時間(h)	圧(kg/cm ²)	HFP仕込み量(g)	HFP転化率	HFA選択率	HFPO選択率
9	5	29-37	627.3	100	0.0	75.2
10	4	27-33	603.8	99.3	0.0	67.2
11	4	27-37	594.2	92.4	23.5	32.8

【0049】実施例12

上記実施例9-11と同様の実験を、シリカゲル（水分を含む）を増量した条件で行った例（実施例12-17）。

【0050】3Lオートクレーブに転位促進剤として酸化鉄10g及び転位防止剤としてシリカゲル（2%の水を含む）20gを仕込み、HFP672gを仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの転化率が97%となるまで仕込んだ。この時、反応系の圧力は30~39 Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HF

POの選択率は69.1%であり、HFAの生成は認められなかった。

【0051】実施例13-17

10 実施例12の操作を行ったのち、その反応系からガス生成物のみを取りだし、HFPを仕込み、この混合物を攪拌しつつ加熱し、酸素ガスを仕込み、反応を行った（実施例13）。その後さらに同様の反応を4回反復して行った（実施例14-17）。以上の結果を表2に示す。

【0052】

【表2】

実施例	反 応 条 件			生成物分析値 (%)		
	反応時間(h)	圧(kg/cm ²)	HFP仕込み量(g)	HFP転化率	HFA選択率	HFPO選択率
12	3	30-39	672.2	97.0	0.0	69.1
13	3	31-39	694.9	97.9	0.0	69.0
14	3	28-36	622.6	99.0	0.0	73.4
15	3	28-35	616.9	100	0.0	74.2
16	3	27-35	617.6	100	0.0	71.6
17	4	28-37	612.1	100	36.9	17.2

反応は実施例の若い順から繰返し行われた

【0053】実施例18-22

シリカゲル（水分を含む）を追加添加しつつ反応を繰返した例。

【0054】3Lオートクレーブに転位促進剤として酸化鉄10gを仕込み、転位防止剤を添加することなく、HFPを654g仕込んだ。実施例1と同様に酸素ガスをHFPの添加率が90%となるまで仕込んだ。反応系の圧力は30~43 Kg/cm²・Gであった。反応生成物を分析した結果、HFAの選択率は62.7%、HFPO

の選択率は1.1%であった。

【0055】この操作を行ったのち、その反応系からガス生成物のみを取り出して新しく転位防止剤としてシリカゲル（2%の水を含む）を添加したのち、HFPを仕込み、この混合物を攪拌しつつ加熱し、酸素ガスを仕込み反応を行った。この操作を反復して行った結果を表3に示す。

【0056】

【表3】

実施例	反 応 条 件		仕 込 量 (g)		生成物分析値 (%)		
	時間(h)	圧(kg/cm ²)	シリカゲル	HFP	HFP転化率	HFA選択率	HFPO選択率
18	4	29-38	0.5	624.6	99.0	36.4	24.8
19	3	28-38	1.0(0.5)	605.7	99.7	30.0	25.8
20	4	28-34	2.0(1.0)	610.3	100.0	22.7	16.9
21	4	28-33	4.0(2.0)	617.3	99.4	6.9	57.2
22	5	28-33	8.0(4.0)	627.3	100.0	0.0	75.4

反応は実施例の若い順から繰返し行われた
シリカゲルの仕込量は全量、()内は追加量を示す

【0057】「HFPOの保存」

た結果を表4に示す。

比較例7-11

【0058】

【表4】

1/2インチのステンレス316鋼製チューブ（長さ15cm、容量17.4cm³）にHFPO6.7g及び表4に示す転位を促進するための添加物0.3gを入れて封管し、130℃のオイルバス中で8時間放置した。そのチューブ中の生成物に含まれるHFAの量を分析し

比較例	添加物	HFA生成率(%)
6	Al ₂ O ₃	99.7
7	Fe ₂ O ₃	57.8
8	Cr ₂ O ₃	17.9
9	NiO	1.3
10	FeCl ₃	2.7

【0059】比較例12-16

1/2インチのステンレス316鋼製チューブ（長さ15cm、容量17.4cm³）にHFPO6.7g、希釈溶媒としてTCHFBを15g、表5に示す転位を促進するための添加物0.3gを入れて封管し、130℃のオイルバス中で8時間放置した。そのチューブ中の生成物に含まれるHFAの量を分析した結果を表5に示す。

【0060】

【表5】

比較例	添加物	HFA生成率(%)
11	Al ₂ O ₃	10.1
12	Fe ₂ O ₃	6.1
13	Cr ₂ O ₃	1.6
14	NiO	3.5
15	FeCl ₃	7.3

【0061】実施例23-27

1/2インチのステンレス316鋼製チューブ（長さ15cm、容量17.4cm³）にHFPO6.7g、表6に示す転位を促進するための添加物0.3g及び転位防止剤としてシリカゲル（2%の水分を含む）0.3gを入れて封管し、130℃のオイルバス中に8時間放置

した。そのチューブ中の生成物に含まれるHFAの量を分析した結果を表6に示す。

【0062】

【表6】

実施例	添加物	HFA生成率(%)
23	Al ₂ O ₃	0
24	Fe ₂ O ₃	0
25	Cr ₂ O ₃	0
26	NiO	0
27	FeCl ₃	0

【0063】実施例28-32

1/2インチのステンレス316鋼製チューブ（長さ15cm、容量17.4cm³）にHFPO6.7g、希釈溶媒としてTCHFBを15g、表7に示す転位を促進するための添加物0.3g及び転位防止剤としてシリカゲル（2%の水分を含む）0.3gをいれて封管し、130℃のオイルバス中に8時間放置した。そのチューブ中の生成物に含まれるHFAの量を分析した結果を表7に示す。

【0064】

【表7】

実施例	添加物	HFA生成率(%)
28	Al ₂ O ₃	0
29	Fe ₂ O ₃	0
30	Cr ₂ O ₃	0
31	NiO	0
32	FeCl ₃	0

フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 昭52-53805 (JP, A)
 特開 昭56-16481 (JP, A)
 特開 昭62-53978 (JP, A)
 特公 昭45-11683 (JP, B1)
 特公 昭45-2365 (JP, B1)